Ueber einige

Derivate des β-Brompropylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

August Uedinck

aus Recklinghausen i. Westf.

Berlin 1899.

A. W. Schade's Buchdruckerei

Stallschreiberstrasse 45/46.

Referent:
Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0073

Einleitung.

Das β-Brompropylamin ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung und sind mit demselben eine Reihe interessanter Umwandlungen ausgeführt worden, die ich im Folgenden übersichtlich zusammenstellen möchte. Seine erste Erwähnung und Darstellung aus dem Allylamin findet sich in einer Arbeit von S. Gabriel und J. Weiner: »Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins«[1]). Die beiden genannten Forscher hatten zunächst γ-Brompropylamin nach verschiedenen Richtungen untersucht und wollten nun vom Allylamin durch Anlagerung von Bromwasserstoff auf bequemem Wege zum γ-Brompropylamin gelangen. Es zeigte sich aber, dass sie zwar ein Brompropylamin erhielten, aber das auf diesem Wege dargestellte Präparat wies ganz andere Eigenschaften auf, als das bisher benutzte γ-Brompropylamin. Da nun die Addition des Bromwasserstoffs nur nach Gleichung I oder II:

I. $CH_2=CH-CH_2-NH_2+HBr = CH_2Br-CH_2-CH_2-NH_2$,

II. $CH_2=CH-CH_2-NH_2+HBr = CH_3-CHBr-CH_2-NH_2$,

verlaufen kann, so war die Annahme berechtigt, dass ein β-Brompropylamin entstanden war, und sie wurde auch durch die weitere Untersuchung bestätigt.

Eine ganz ähnliche Anlagerung von Bromwasserstoff fand Seitz[2]), indem er aus Allylphtalimid und rauchender Bromwasserstoffsäure β-Brompropylphtalimid gewann. Diesen Körper konnte er mit Rhodankalium in β-Rhodanpropylphtalimid, mit Kaliumsulfhydrat in β-Mercapto-Propylphtalimid, und mit Anilin in β-Anilidopropylphtalimid überführen.

---

[1]) S. Gabriel und J. Weiner, Berichte **21**, 2675.

[2]) O. Seitz, Berichte **24**, 2627—29.

Sodann dürfen folgende Versuche, welche noch zu vielen späteren Arbeiten Anregung gegeben haben, nicht unerwähnt bleiben. S. Gabriel[1]) führte durch Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Druck ungesättigte Thioharnstoffe in die Bromhydrate von Alkylen-ψ-Thioharnstoffen über, z. B. Allyl-Thioharnstoff in Propylen-ψ-Thioharnstoffbromhydrat. Dasselbe Bromhydrat des Propylen-ψ-Thioharnstoffs erhielt nun Ph. Hirsch durch Zusammenbringen von β-Brompropylaminbromhydrat mit Rhodankalium[2]).

I.
$$\begin{array}{l} CH_3-CH.Br \\ \quad | \\ CH_2NH_2.HBr \end{array} + KSCN = \begin{array}{l} CH_3-CHBr \\ \quad | \\ CH_2-NH-CS-NH_2 \end{array} + KBr.$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_3-CHBr \\ \quad | \\ CH_2.NH.CS-NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CH-S \\ \quad | \quad\quad \diagdown \\ CH_2-NH \quad\quad C=NH.HBr. \end{array}$$

Durch die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Salze war es also erwiesen, dass intermediär eine Anlagerung des Bromwasserstoffes an den Allyl-Thioharnstoff im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2=CH \\ \quad | \\ CH_2-NH.CS.NH_2 \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH_3-CHBr \\ \quad | \\ CH_2NH.CS.NH_2 \end{array}$$

stattgefunden hatte.

β-Brompropylaminbromhydrat und Kaliumcyanat geben in analoger Weise Propylen-ψ-Harnstoffbromhydrat[3]); β-Brompropylamin-HBr und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Kali verwandeln sich in Mercaptomethyl-Thiazolin[4]):

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-S \\ \quad | \quad\quad \diagdown \\ CH_2-N \quad\quad C.SH. \end{array}$$

[1]) S. Gabriel, Berichte **22**, 2984—86.
[2]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 965.
[3]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 966.
[4]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 966.

Wird β-Brompropylamin-HBr mit Barythydrat[1]), oder mit concentrierter Kalilauge[2]) der Destillation unterworfen, so entsteht Aminopropylen, oder, wie es später genannt worden ist, Iso-Allylamin:

$$\begin{array}{l} CH_3-CHBr \\ \quad | \\ CH_2NH_2 \end{array} - HBr = \begin{array}{l} CH_3-CH \\ \quad \| \\ CH-NH_2. \end{array}$$

Mit Senfölen vereinigt sich das β-Brompropylamin zu ψ-Thioharnstoffen; so entsteht mit Methylsenföl *n*-Methyl-propylen-ψ-Thioharnstoff, mit Allylsenföl *n*-Allyl-propylen-ψ-Thioharnstoff[3]). Aequimolekulare Mengen β-Brompropylamin und Selencyankalium setzen sich um unter Bildung von Propylen-ψ-Selenharnstoff[4]).

Schüttelt man die wässerige Lösung von β-Brompropylamin mit Benzoylchlorid und Kalilauge, so erhält man β-Brompropyl-Benzamid[5])

$$\begin{array}{l} CH_3-CH.Br \\ \quad | \\ CH_2.NH_2.HBr \end{array} + C_6H_5COCl + 2KOH$$
$$= KCl + KBr + 2H_2O + \begin{array}{l} CH_3-CH.Br \\ \quad | \\ CH_2-NH-CO-C_6H_5, \end{array}$$

und durch weitere Behandlung mit Kali einen ringförmig constituierten, interessanten Körper, das β-Methyl-μ-Phenyloxazolin[6]),

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad | \quad\quad \diagdown \\ CH_2-N \quad\quad C-C_6H_5. \end{array}$$

Genau auf dieselbe Weise sind nun zahlreiche derartige Amide und Oxazoline dargestellt. Aus *m*-Nitro-Benzoylchlorid und β-Brompropylamin gewinnt P. Elfeldt β-Brompropyl-*m*-nitrobenzamid und hieraus β-Methyl-μ-*m*-nitro-Phenyloxazolin; ebenso konnte er vermittelst Phenylacetylchlorids und Cinnamylchlorids die betreffenden Amide und Oxazoline herstellen[7]). A. Salomon setzte das β-Brompropylamin mit *o*- und *p*-Toluylchlorid um und gewann aus den erhaltenen Amiden durch Behandeln mit Kali die entsprechenden Oxazoline[8]), durch Er-

[1]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 968—969.
[2]) S. Gabriel und C. v. Hirsch, Berichte **29**, 2747.
[3]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 971—72.
[4]) W. Baringer, Berichte **23**, 1005.
[5]) Ph. Hirsch, Berichte **23**, 969.
[6]) S. Gabriel und Ph. Heymann, Berichte **23**, 2499.
[7]) P. Elfeldt, Berichte **24**, 3220—26.
[8]) A. Salomon, Berichte **26**, 1323—26.

hitzen mit Phosphortrisulfid die entsprechenden Thiazoline[1]). P. Rehländer erhielt mittelst Anisylchlorids das β-Brompropyl-Anisamid und hieraus das β-Methyl-μ-p-Methoxyphenyl-Oxazolin[2]).

Nachdem E. Fischer[3]) beobachtet hatte, dass ein Oxazol d. h. eine Base, welche H_2 weniger, als das entsprechende Oxazolin enthält, bei der Reduktion unter Ringspaltung in eine sekundäre Oxybase übergeht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, C - O \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\; \diagup C \,.\, C_6H_5 + 6H = \\ \quad\;\; CH - N \diagup\!\!\diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CH \,.\, OH \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CH_2 \,.\, NH \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

versuchten S. Gabriel und R. Stelzner[4]) das μ-Phenyloxazolin in amylalkoholischer Lösung mit Natrium zu reducieren und erhielten auch hier ein sekundäres Oxyamin, das Oxy-Aethylbenzylamin:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \diagdown \\ | \qquad\quad\; \diagup C - C_6H_5 + 4H = \\ CH_2 - N \diagup\!\!\diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \,.\, OH \\ | \\ CH_2NH - CH_2 \,.\, C_6H_5, \end{array}$$

Aus diesem Oxy-Aethylbenzylamin wurde von den Genannten das Nitrosamin, das Bromäthylbenzylamin, das Vinylbenzylamin, das Dibenzylpiperazin und ein Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff dargestellt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Gabriel unterwarf ich nun das β-Methyl-μ-Phenyloxazolin[5]) der Wirkung nascierenden Wasserstoffes. Und zwar reducierte ich das genannte Oxazolin zunächst in amylalkoholischer, später äthylalkoholischer Lösung mit Natrium. Es gelang mir, das erwartete β-Oxypropylbenzylamin zu erhalten, aber die Ausbeute an Oxyamin war sehr gering, und namentlich bot es grosse Schwierigkeiten, das Amin rein darzustellen. Die Versuche daher mannigfach variirt. Durch Erhitzen des Oxyamins mit bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure konnte ich β-Brompropylbenzylaminbromhydrat, mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure nach vielen vergeblichen Versuchen β-Chlor- und β-Jodpropylbenzylamin, sodann durch Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure das Nitrosamin der Oxybase gewinnen. Schliesslich wurde sie in das Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin und das Iso-Allylbenzylamin, ferner in einen β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff

---

[1]) A. Salomon, Berichte **26**, 1326—30.

[2]) P. Rehländer, Berichte **27**, 2155—58.

[3]) E. Fischer, Berichte **29**, 205.

[4]) S. Gabriel und R. Stelzner, Berichte **29**, 2381—85.

[5]) S. Gabriel, Berichte **23**, 2499.

übergeführt. Letzteren verwandelte ich in ein Oxydationsproduct, das bei der Spaltung mit concentrierter Salzsäure im Schiessrohr β-Methyl-Taurin ergab.

Da bisher aus dem β-Brompropylamin nur solche Oxazoline $\begin{matrix} CH_3 . CH - O \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad C - X \\ \qquad\qquad\quad \diagup\!\!\diagup \\ \qquad CH_2 - N \end{matrix}$ bereitet worden sind, in welchen X einen aromatischen Rest bedeutet, so habe ich ferner den Versuch unternommen, eine entsprechende aliphatische Verbindung darzustellen. Es gelang in der That das Dimethyloxazolin zu erhalten. Diese Base ergab durch Wasseranlagerung das β-Amidopropylacetat und als Nebenprodukt gewann ich noch β-Oxypropylamin. Zum Schluss möge noch das β-Brom-*o*-und *p*-nitro-benzamid, ferner das β-Methyl-μ-*o*-und *p*-nitrophenyloxazolin und die betreffenden β-Amidopropyl-*o*- und *p*-nitrobenzoate erwähnt werden, die ich ohne Schwierigkeit aus dem β-Brompropylamin herzustellen vermochte.

Experimenteller Teil.

β-Brompropylaminbromhydrat.

Da für die vorliegende Arbeit grössere Mengen β-Brompropylaminbromhydrat nötig waren, so wurde zunächst nach einem Wege gesucht, dies Ausgangsmaterial billiger, als bisher herzustellen, d. h., das kostspielige freie Allylamin[1]) zu umgehen[2]). Das zu meinen Versuchen benutzte Präparat wurde daher direkt aus dem Allylsenföl und zwar wie folgt bereitet.

150 g Allylsenföl, 300 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) werden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler 5 bis 6 Stunden lang im Oelbade erhitzt; alsdann ist das Senföl fast vollständig bis auf einige harzige Tropfen gelöst. Die dunkelbraune Lösung wird über Nacht an einen kühlen Ort gestellt. Am anderen Tage lässt sich die Flüssigkeit durch ein angenässtes Filter leicht klar filtrieren. Es verdient bemerkt zu werden, dass die anfangs in zwei Schichten getrennte Mischung von Bromwasserstoffsäure und Allylsenföl vorsichtig erwärmt werden muss, da sie sonst, namentlich bei grösseren Mengen stark stösst; einige Thonstückchen und Capillarröhrchen erleichtern auch hier ein gleichmässiges Sieden. Ueberhaupt ist nur so stark zu erhitzen, dass die Lösung eben siedet; denn sonst wird die Reaktion zu heftig.

Der Vorgang ist folgender:

I. $CH_2 = CH - CH_2 - NCS + H_2O + HBr$
$= CH_2 = CH - CH_2 - NH_2 . HBr + COS.$

II. $COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$

Das Senföl wird also durch die Bromwasserstoffsäure in Allylamin und Kohlenstoffoxysulfid, resp. $H_2S + CO_2$ gespalten.

---

[1]) 100 g Allylamin kosten nach der Preisliste von C. A. F. Kahlbaum 35 *M*.

[2]) Bei den früheren Arbeiten ist das β-Brompropylaminbromhydrat immer aus dem Allylamin gewonnen worden.

Die erhaltene klare Lösung (*A*) von Allylaminbromhydrat sättigt man nun portionenweise mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure bei 0°. Hierbei scheiden sich weisse, federförmige Krystalle von Brom-ammonium aus; seine Entstehung erklärt folgende Gleichung:

$$C_3H_5 . SCN + 2\,H_2O = NH_3 + CO_2 + C_3H_5 . SH.$$

Das angewandte Allylsenföl enthält nämlich jedenfalls auch noch Allylrhodanat ($C_3H_5 . SCN$), welches im Sinne der eben angeführten Gleichung in Kohlensäure, Ammoniak und Allyl-Mercaptan zerfällt. Auf letzteres dürfte denn auch der widerwärtige Geruch, der bei der Reaktion auftrat, zurückzuführen sein. Die mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigte Lösung von Allylaminbromhydrat wird in Schiessröhren 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterbleibt eine graubraune, krümliche, sehr hygroskopische Masse, das rohe β-Brompropylaminbromhydrat:

$$CH_2 = CH - CH_2 . NH_2 . HBr + HBr = CH_3 - CHBr - CH_2 . NH_2 HBr.$$

Aus 150 g Senföl erhält man nach dieser Methode etwa 280 g Brompropylaminbromhydrat, d. h., 85 pCt. der Theorie bezogen auf das angewandte Senföl. Auf diese Art und Weise wurden im ganzen 600 g Allylsenföl verarbeitet.

Für die Darstellung des β-Brompropyl-Benzamides ist dieses so gewonnene Produkt hinreichend rein.

Einmal habe ich auch das β-Brompropylamin aus freiem Allylamin (welches aber aus Allyl-Senföl nach dem Verfahren von Gabriel und Eschenbach[1]) erst gewonnen war) dargestellt. Ich erhielt aus 100 g Senföl 43 g Allylamin, d. h., 76.5 pCt. der Theorie und hieraus 150 g β-Brompropylaminbromhydrat, d. h., 91 pCt. der Theorie bezogen auf das Allylamin, resp. 68 pCt. der Theorie bezogen auf das Senföl.

β-Brompropyl-Benzamid und β-Methyl-μ-Phenyloxazolin.

Löst man 45 g des eben beschriebenen β-Brompropylaminbromhydrates in 500 ccm Wasser, giebt 28 g Benzoylchlorid zu und portionenweise unter Kühlung und starkem Schütteln die berechnete Menge Kalilauge, so scheiden sich zunächst graugelbe Oeltröpfchen aus. Nach längerem Schütteln erstarren die Tröpfchen, und es sinkt eine graugelbe, körnige, knirschende Masse zu Boden, welche nach einiger Zeit im Mörser zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen und abgesaugt wird[2]).

[1]) Gabriel und Eschenbach, Berichte **30**, 1124.

[2]) S. Gabriel und Th. Heymann, Berichte **23**, 2499.

Der Vorgang ist folgender:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CHBr \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2NH_2HBr \end{array} + C_6H_5COCl + 2\,KOH$$

$$= KCl + KBr + \begin{array}{l} CH_3 - CHBr \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2 - NH - CO - C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O.$$

Die Ausbeute ist gut. Das erhaltene Brompropyl-Benzamid beträgt, auf Fliesspapier an der Luft getrocknet, etwa 45 g. Aus ihm gewinnt man durch Behandeln mit Kali in der Wärme nach folgender Gleichung das β-Methyl-μ-Phenyloxazolin:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CHBr \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2NH - CO - C_6H_5 \end{array} - HBr = \begin{array}{l} CH_3 - CH - O \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2 - N \end{array}\!\!\!\!\!\geqslant C - C_6H_5.$$

Ich stellte vielfältige Versuche an, das Oxazolin in möglichst guter Ausbeute zu gewinnen; die besten Resultate erzielte ich nach der zuletzt angegebenen Methode. Nach dem Verfahren von S. Gabriel und Th. Heymann[1]) löst man 1 Mol. der Bromverbindung möglichst schnell in siedendem Wasser, giebt 1 Mol. Kali hinzu, treibt die Oxazolinbase mit Wasserdampf über und entzieht sie dem Destillat mit Aether. Ausbeute an rectificierter Base 40—45 pCt. der berechneten Menge.

Es zeigte sich nun, dass die Ausbeuten um so besser sind, je schneller man arbeitet: Es dürfen daher nicht zu grosse Mengen von Brompropyl-Benzamid auf einmal mit Kali destilliert werden. Ferner empfiehlt es sich, das nach dem Verdampfen des Aethers gewonnene Roh-Oxazolin im Vacuum zu fraktionieren. Beim Fraktionieren grösserer Mengen Oxazolin bemerkt man nämlich oft, dass sich die Base im Fraktionierkolben mehr und mehr bräunt, und der Siedepunkt plötzlich steigt; dass also wahrscheinlich Zersetzung eintritt. Bei der Vacuum-Destillation hingegen geht alles Oxazolin fast bis zum letzten Tropfen innerhalb 2 Grad vollständig farblos über. Auch ist es zweckmässig, das wässerige Destillat vor dem Ausschütteln mit Aether mit Kochsalz zu versetzen, weil sich dann die ätherische Oxazolinlösung viel schneller und viel vollständiger abscheidet.

Es wurde daher schliesslich folgendermaassen gearbeitet:

45 g Brompropyl-Benzamid wurden in einem Rundkolben mit 100 ccm siedendem Wasser übergossen, schnell die berechnete Menge starker Kalilauge zugefügt und sogleich durch einen kräftigen Dampfstrom das Oxazolin übergetrieben (Destillationsrückstand A). Man erhält in diesem Falle etwa 1 Liter wässerigen Destillates, aus welchem die grösste Menge des Oxazolins in Form von Oeltropfen

[1]) Berichte 23, 2499.

sich abgesetzt hat; es wird mittelst Scheidetrichter getrennt. Zu der milchigen, wässrigen Lösung giebt man reichlich Kochsalz und schüttelt alsdann zweimal mit Aether aus. Meistens wurden 2 oder 3 Portionen à 45 g nach einander, wie angegeben, verarbeitet, das erhaltene Oxazolin und die ätherischen Lösungen vereinigt und nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt. Nach dieser Methode beträgt die Ausbeute an Oxazolin 60—66.6 pCt. der Theorie:

90 g	β-Brompropyl-Benzamid	lieferten	36	g	Oxazolin	= 60	pCt.
90 »	»	»	»	37	»	»	= 61.6	»
90 »	»	»	»	38	»	»	= 63.3	»
135 »	»	»	»	56.5	»	»	= 62.8	»
50 »	»	»	»	21	»	»	= 65.1	»
90 »	»	»	»	40	»	»	= 66.6	»
90 »	»	»	»	39.5	»	»	= 65.8	»
90 »	»	»	»	39	»	»	= 65	»
90 »	»	»	»	39.4	»	»	= 65	»

Siedepunkte des β-Methyl-μ-Phenyloxazolins im Vacuum:

bei 10 mm Druck = 117—120°,
» 12 » » = 122—124°,
» 14—15 » » = 125—130°,
» 17—18 » » = 135—140°.

Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck:

bei 740 mm = 242—243°,
» 755 » = 243—245°,
» 765 » = 244—246°.

Das so dargestellte Oxazolin ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit mit einem Geruch nach frischen Mohrrüben (Daucus Carota). Seine Dichte beträgt:

$$d = \frac{21^0}{4^0} = 1.0726.$$

Die namentlich anfangs erzielten, verhältnismässig schlechten Ausbeuten bei der Oxazolin-Darstellung sind jedenfalls dadurch bedingt, dass ausser der erwünschten Umsetzung sich Nebenreaktionen (siehe Gleichung I und II) vollziehen.

I. $$\begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-N \end{array}\!\!>\!C-C_6H_5 + H_2O = CH_3-\underset{\displaystyle CH_2NH_2}{\underset{|}{CH}}-O.OC-C_6H_5.$$

II. $$CH_3-\underset{\displaystyle CH_2NH_2}{\underset{|}{CHO}}OC-C_6H_5 = CH_3-\underset{\displaystyle CH_2-NH-CO.C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.OH.$$

Das β-Oxypropyl-Benzamid[1]) (Gleichung II) liess sich denn auch thatsächlich aus dem Destillationsrückstand A, der bei der Wasserdampfdestillation des Oxazolins verbleibt, reichlich gewinnen (d. h., 12 g aus 90 g Brompropylbenzamid). Man dampft zu dem Ende den Rückstand (A) auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, worauf sich beim Erkalten das genannte Produkt in derben, aus Nadeln bestehenden Krystallkrusten ausscheidet.

β-Oxypropyl-Benzylamin.

1. Darstellung der Base.

Da, wie schon in der Einleitung angegeben, S. Gabriel und R. Stelzner[2]) durch Reduktion von μ-Phenyloxazolin zum Oxyäthylbenzylamin gelangten, so war es zu erwarten, dass das β-Methyl-μ-Phenyloxazolin analog behandelt, in ein β-Oxypropylbenzylamin übergehen würde. Und in der That erhält man das gewünschte Oxyamin, allein in sehr schlechter Ausbeute. Während die eben citierte Arbeit ohne Schwierigkeiten durchgeführt ist, bereitete mir die Darstellung und Reinigung meiner Oxybase grosse Mühe und es gelang mir nicht, die Ausbeute über 48 pCt. der Theorie zu steigern.

Aus der grossen Reihe der Versuche sollen hier nun folgende angeführt werden:

I. 30 g β-Methyl-μ-Phenyloxazolin werden in 1000 ccm trocknem Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung 45 g blankes Natrium ($2^1/_2$-fache Menge der Theorie) in kleinen Stücken eingetragen. Nachdem in etwa 5 Stunden alles Natrium gelöst ist, bläst man den Amylalkohol und unverändertes Oxazolin durch Wasserdampf ab. Der im Kolben verbliebenen dicken Natronlauge wird die reducierte Base mit Aether entzogen, und sie verbleibt nach dem Verdampfen des Aethers als zähes, braunes, harziges Oel (etwa 27 g). Um es zu reinigen, löst man es in verdünnter Salzsäure, filtriert vom ungelösten Harze ab und schüttelt zweimal mit Aether aus, um nicht basische Produkte zu entfernen. Aus der nun klaren, braunen Lösung erhält man auf Zusatz von Kalilauge das rohe Oxyamin in gelbbraunen Oeltropfen. — Man äthert aus und fraktioniert nach dem Verjagen des Aethers zweimal im Vacuum; die Base destilliert zwischen 151—154° bei 19 mm Druck. Ausbeute = 11 g, d. h. 36 pCt. der Theorie, bezogen auf das verwendete Oxazolin.

Ausserdem erhält man noch einen Vorlauf und einen Nachlauf beim Fraktionieren, welcher aufgehoben, und später, wenn sich etwas mehr angesammelt hat, mit verarbeitet wird.

[1]) Berichte **23**, 970.

[2]) S. Gabriel und R. Stelzner, Berichte **29**, 2381—85.

II. Derselbe Versuch mit denselben Mengen, genau wie I ausgeführt; nur wird beim Eintragen des Natriums stark geschüttelt. Man erreicht dadurch, dass die Lösung des Natriums schon in etwa $1^1/_2$ Stunden vollzogen ist. Die weitere Behandlung ist genau wie vorher. Ausbeute nahezu die gleiche, nämlich etwa 12 g Oxybase.

III. 30 g Oxazolin in 1400 ccm Amylalkohol mit 70 g Natrium, d. h. vierfache theoretische Menge behandelt, ergaben etwa 14 g Oxyamin, d. h. 46 pCt. der Theorie.

IV. 52 g Oxazolin, 120 g Natrium (d. h. vierfache theoretische Menge), 2400 ccm Amylalkohol lieferten nur 14 g Amin, d. h. 27 pCt. der Theorie. Es waren sehr reichlich harzige Massen entstanden, und konnte die Oxybase nur sehr schwierig isoliert werden.

V. Da es nach IV schien, als ob die Ausbeute beim Arbeiten mit grossen Mengen geringer ausfiel, so wurden 17 g Oxazolin in 600 ccm Amylalkohol mit 30 g Natrium (ungefähr 3-fache theoretische Menge) für sich behandelt. Ausbeute etwa 42 pCt. der Theorie.

Um zu ermitteln, ob die grossen Alkalimengen während der Wasserdampfdestillation einen schädlichen Einfluss auf das reducierte Amin ausübten, wurde beim nächsten Versuch folgendermaassen verfahren:

VI. Das Oxazolin wird wiederum in Amylalkohol mit Natrium reduciert. Sobald alles Natrium gelöst ist, giebt man etwas mehr, als die erforderliche Menge heissen Wassers zu, und schüttelt gut durch, um das Natriumamylat zu zerlegen. Die braunrote Flüssigkeit scheidet sich alsbald in zwei Schichten, die untere wässerige enthält fast das gesammte Natron. Aus der oberen amylalkoholischen Aminlösung wird mit Wasserdampf der Amylalkohol abgeblasen[1]).

Die Ausbeute an reinem Oxyamin ist aber nicht wesentlich besser, als bei den früheren Versuchen.

Abgesehen von den schlechten Ausbeuten bietet auch die Reinigung des Rohamins gewisse Schwierigkeiten. Beim Behandeln des bei

[1]) Der nach der Reduktion des Oxazolins abgeblasene Amylalkohol reagiert bei all' den hier angegebenen Versuchen stark alkalisch, ist milchig getrübt und riecht basisch ammoniakalisch. Um die Base zu isolieren, wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser ausgeschüttelt und die saure Lösung im Vacuum zum Syrup eingedampft und daraus mit Kali unter Kühlung die basischen Produkte abgeschieden. Nach dem Trocknen mit festem Kali, gaben sie bei der Destillation bis 120^0 ein stark nach Piperidin riechendes, wasserhelles Destillat, welches mit Salzsäure neutralisiert und mit Natriumpikrat versetzt, in der That Piperidinpikrat vom Schmp. $145-148^0$ ergab. Die höher siedenden Produkte wurden nicht weiter untersucht. Das Piperidin ist aus dem in Amylalkohol immer als Verunreinigung vorhandenen Pyridin durch die Reduktion mit Natrium entstanden.

Reduktion erhaltenen harzigen Oeles mit verdünnter Salzsäure, löst sich nämlich fast das gesamte Harz mit auf und lässt sich selbst durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether nur unvollkommen entfernen. Ich erzielte etwas bessere Resultate, als ich statt der Salzsäure wässerige Oxalsäurelösung verwendete, die das Harz grösstenteils ungelöst lässt. Nach dem Ausschütteln mit Aether erhält man jetzt eine nur ganz schwach braun gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Kalilauge das Oxyamin fast farblos abscheidet.

VII. Endlich verwendete ich auch statt des Amylalkohols Aethylalkohol, und, da ein Vorversuch mit 5 g Oxazolin einigermaassen befriedigende Resultate gab, so wurde 40 g Oxazolin in 1800 ccm absolutem Alkohol allmählig mit 100 g Natrium (vierfache theoretische Menge) versetzt. Die Lösung gerieth alsbald ins Sieden, und in kurzer Zeit war alles Natrium gelöst. Sofort wurde durch einen kräftigen Dampfstrom der Alkohol und unverändertes Oxazolin abgeblasen. Das reducierte Amin ätherte man aus dem alkalischen Rückstand aus und verjagte den Aether. Man erhält dann etwa 38 g braunes, zähflüssiges Oel, welches mit wässeriger Oxalsäure angerührt, durch ein angenässtes Filter filtriert, ein klares gelbes Filtrat lieferte. Man machte sodann mit Kalilauge das Oxyamin frei, ätherte aus und fraktionierte nach dem Vertreiben des Aethers im Vacuum. Bei 7 mm Druck gewann man folgende Fraktionen:

Vorlauf . . .	120—135°,
Hauptmenge . .	136—150°,
Nachlauf . . .	150—160°.

Die Hauptmenge lieferte mit dem aus Vorlauf und Nachlauf gewonnenen Produkt beim nochmaligen Fraktionieren bei 136—140° und 7 mm etwa 20 g β-Oxypropylbenzylamin, d. h. 48 pCt. der Theorie.

Bei späteren Darstellungen ist die Reduktion immer in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt worden, da sich mit Aethylalkohol bequemer, als mit Amylalkohol arbeitet.

2. Eigenschaften der Base.

Das β-Oxypropylbenzylamin ist eine dickliche, farblose, starklichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit. In Wasser ist es nicht gerade leicht löslich. Es zeigt stark alkalische Reaktion. Lässt man wenige Tropfen des Amins auf einem Uhrglase an der Luft liegen, so wird es zunächst durch Wasseranziehung dünnflüssig, nach einiger Zeit ist es in eine strahlig-krystallinische Masse (das kohlensaure Salz) übergegangen. Das specifische Gewicht der Base beträgt: $d = \frac{17.5^0}{4^0} = 1.0145$.

Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht unzersetzt destillieren. Es siedet das β-Oxypropylbenzylamin

bei 7 mm Druck zwischen 136—140°,
» 13 » » » 143—146°,
» 15 » » » 147—149°,
» 19 » » » 151—154°.

Trotz sorgfältiger Reinigung des Präparates sind die jetzt folgenden Analysenzahlen nicht ganz genau, was wohl seinen Grund darin haben wird, dass das Oxyamin so begierig Kohlensäure und Wasser anzieht:

Analyse:

I. 0.2520 g Substanz gaben 0.6665 g CO_2 und 0.2116 g H_2O.
II. 0.3062 g » » 0.8095 g CO_2 und 0.2572 g H_2O.
III. 0.2974 g » » 0.7872 g CO_2 und 0.2495 g H_2O.
IV. 0.2594 g » » 19.2 ccm N bei 20° und 766 mm.
V. 0.2235 g » » 16.6 ccm N bei 20° und 768 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NO$.		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
C	72.73	72.15	72.12	72.21	—	—	pCt.
H	9.09	9.33	9.40	9.38	—	—	»
N	8.48	—	—	—	8.55	8.60	»
O	9.70	—	—	—	—	—	
	100.00						

3. Salze der Base.

Das Oxyamin liefert sehr schön krystallisierende Salze, unter andern die folgenden:

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NO.HCl$.

Die Base wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft und die verbleibende Krystallmasse aus Essigester umkrystallisiert. Man gewinnt herrliche, glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop als dünne, vielfach übereinander gelagerte, rechtwinklige, schmale Tafeln erscheinen. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es sehr leicht löslich. Schmp. 119—120°.

Analyse:

I. 0.1239 g lieferten 0.2696 g CO_2 und 0.0914 g H_2O.
II. 0.1465 g » 8.8 ccm N bei 13° und 750 mm Druck.
III. 0.1768 g gaben 0.1264 g AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOCl$.		Gefunden: I.	II.	III.	
C	59.55	59.40	—	—	pCt.
H	7.95	8.19	—	—	»
N	6.94	—	7.00	—	»
Cl	17.62	—	—	17.65	»
O	7.94	—	—	—	
	100.00				

Das Bromhydrat, $C_{10}H_{15}NO$. HBr.

Genau, wie das Chlorhydrat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisiert aus Essigester, dem tropfenweise, bis zur Lösung des Salzes, Alkohol zugesetzt wird, in kleinen glänzenden, rautenförmigen Täfelchen. In Wasser und Alkohol ebenfalls sehr leicht löslich. Schmp. 122°.

Analyse:

0.2081 g Substanz lieferten 0.1588 g AgBr.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOBr$.	Gefunden:
Br 32.52	32.47 pCt.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{15}NO-HJ$.

Beim Eindampfen des mit verdünnter, rauchender Jodwasserstoffsäure neutralisierten Amins auf dem Wasserbade scheiden sich dunkelbraune, ölige Tropfen aus, welche schliesslich zu braunen, harzigen Massen erstarren[1]). Durch Auskochen mit Aether wird das Jodhydrat vom Harz befreit und aus Essigester + Alkohol in rein weissen Krystallen, rechtwinkligen, dünnen Täfelchen erhalten.

Schmp. 118—119°.

Analyse:

0.2508 g Substanz ergaben 0.2006 g AgJ.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOJ$.	Gefunden:
J 43.34	43.20 pCt.

Das Pikrat, $C_{10}H_{15}NO$. $C_6H_3N_3O_7$.

0.75 g reines Chlorhydrat in 20 ccm Wasser gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss Natriumpikratlösung versetzt, ergaben eine milchige Trübung, welche aber schon bei ganz gelindem Erwärmen wieder verschwand. Nach einiger Zeit schieden sich wunderschön ausgebildete, gelbe, rautenförmige Tafeln aus; sie wurden abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

[1]) Die Bildung dieser braunen Harzmassen soll später beim β-Jodpropyl-Benzylaminjodhydrat näher erklärt werden; wahrscheinlich sind sie ein Perjodid.

Nach einer optischen Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als zweiachsig und gehörten wahrscheinlich dem triklinen System an. Schmp. 127—128°.

Analyse:

0.1594 g Substanz gaben 20.5 ccm N bei 26° und 764 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}N_4O_8$.		Gefunden:
N	14.22	14.36 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$,

erhält man durch Auflösen von 0.4 g Chlorhydrat in wenig Wasser auf Zusatz von 2 ccm 20 pCt. Platinchlorid, in Form eines Krystallbreies, welcher aus wenig warmem Wasser sich in schönen, dunkelrotgelben, rhombischen Tafeln ausscheidet. Schmp. 185° unter Bräunung und Gasentwicklung.

Analyse:

0.3444 g Substanz hinterliessen 0.0902 g Pt.

Berechnet für: $C_{20}H_{32}N_2O_2PtCl_6$.		Gefunden:
Pt	26.28	26.19 pCt.

Das Goldsalz, $(C_{10}H_{15}NO . HAuCl_4)$,

scheidet sich beim Uebergiessen von 0.3 g Chlorhydrat mit überschüssiger, 10 pCt. Goldchloridlösung zunächst flüssig ab, erstarrt aber bald zu kleinen, gelben, rautenförmigen Täfelchen, welche bei 114° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, beim Abkühlen aber wieder krystallinisch werden.

Analyse:

0.2418 g Substanz lieferten 0.0938 g Au.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOAuCl_4$.		Gefunden:
Au	38.90	38.84 pCt.

Das Oxalat erhält man in weissen, radialfaserigen Gebilden resp. in schönen, langen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

Nitrosamin des β-Oxypropyl-Benzylamins,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CHOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2N\begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown CH_2 . C_6H_5. \end{array} \end{array}$$

Das Nitrosamin lässt sich leicht, und den Analysen zufolge auch rein erhalten, wenn man 1 g Oxypropylbenzylamin in einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure löst, sodann 0.5 g Natriumnitrit (berechnet 0.45) in 10 ccm Wasser gelöst, unter Kühlung

allmählig zusetzt. Sofort scheiden sich reichlich dunkelgelbe Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit mit Aether aufgenommen werden.

Das nach dem Verjagen des Aethers verbleibende gelbe Oel wird zunächst 2 Stunden bei 100°, dann 12 Stunden im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet.

Analyse:

I. 0.1740 g Substanz gaben 0.3945 g CO_2 und 0.1175 g H_2O.
II. 0.1958 » » lieferten 26.2 ccm N bei 29° und 760 mm.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O_2$.		Gefunden: I.	II.	
C	61.85	61.83	—	pCt.
H	7.22	7.50	—	»
N	14.44	—	14.62	»
O	16.49	—	—	»
	100.00			

Das Nitrosamin ist ein dickes, gelbes Oel, welches sich bald dunkler, schliesslich tief dunkelbraun färbt. Das Nitrosamin durch Zinkstaub und Essigsäure in ein asymmetrisches Oxypropyl-Benzyl-Hydrazin überzuführen, gelang nicht.

β-Chlorpropyl-Benzylaminchlorhydrat,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . Cl \\ \quad\quad | \\ CH_2 . NH{-}C_7H_7 \\ \quad\quad \diagdown HCl \end{array}$$

Die Darstellung des β-Chlorpropyl-Benzylamins bereitete viel Mühe und ergab nur kleine Mengen. Es sollte nach folgender Gleichung entstehen.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CHOH \\ \quad\quad | \\ CH_2NH - C_7H_7 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 - CH - Cl \\ \quad\quad | \\ CH_2NH - C_7H_7 \end{array} + H_2O.$$

Es wurden folgende Versuche angestellt:

I. 3 g β-Oxypropylbenzylamin mit 30 ccm rauchender Salzsäure ergaben nach dreistündigem Erhitzen im Rohre auf 160—170° eine braune, zähe, harzige Masse, welche intensiv nach Benzylchlorid und auch petroleumähnlich roch und sich nicht weiter verarbeiten liess.

II. Die Untersuchung eines durch Erhitzen von 3 g Oxybase und 30 ccm rauchender Salzsäure auf 130—140° (3 Stunden) erhaltenen Productes zeigte, dass das verlangte β-Chlorpropyl-Benzylamin noch

nicht gebildet war; als man nämlich einen Teil des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade verdampfte, und die Lösung des Rückstandes mit Natriumpikrat versetzte, schied sich kein chlorhaltiges Pikrat ab. Das Rohr wurde wieder zugeschmolzen und 3 Stunden auf 150—160° erhitzt, wobei ein braunes, verharztes, nicht brauchbares Präparat resultierte.

III. Es wurde nun geprüft, ob sich durch allmähliges Steigern der Temperatur ein besseres Resultat erzielen liess, und zwar erhitzte man eine Lösung (wie sub II) wie folgt:

1. Stunde auf 100°
2. » » 100—150°,
3. » » 150—160°,
4. » » 160°.

Nach dem Eindampfen des Röhreninhaltes erhielt ich etwa 3 g Rohproduct. Durch Schütteln mit Thierkohle in wässriger Lösung und Filtrieren wird das Harz entfernt. Ein chlorhaltiges Pikrat lässt sich aus einer Probe, wenn auch schwierig, erhalten, und glaubte ich schon das gewünschte Salz zu haben. Nach einer etwas umständlichen Reinigung des Rohproductes erhielt ich jedoch schliesslich durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether ein fast weisses Präparat, welches aber nur einige Decigramme betrug. Es erwies sich durch den Schmelzpunkt 236—237° und nach Ueberführung in Platinsalz,

Analyse:

0.1732 g Chloroplatinat lieferten 0.0540 g Pt.

Berechnet für: $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$.	Gefunden:
Benzylamin-Chloroplatinat	
31.17	31.18 pCt.

als Benzylaminchlorhydrat, welches bei 240° schmelzen soll.

IV. Schliesslich gelang es mir aber, kleine Mengen β-Chlorpropylbenzylaminchlorhydrat zu gewinnen. Es war mir aufgefallen, dass schon beim Zusammenbringen von Oxypropylbenzylamin und starker Salzsäure, trotz starker Kühlung immer eine Braunfärbung eintrat, die auf eine Zersetzung deutete. Ich stellte mir deshalb zunächst reines β-Oxypropylbenzylaminchlorhydrat her, schloss dieses (etwa 2 g) mit 20 ccm stärkster Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte 8 Tage lang auf nur 100°; sodann wird die kaum gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, und die verbleibende, etwas klebrige, graubraune Salzmasse auf Thon gestrichen. Durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether wird sie rein weiss erhalten und schiesst aus Essigester in kleinen, weissen, glänzenden Schüppchen (ca. 0.7 g) vom Schmelzpunkt 158—159° an und besteht aus β-Chlorpropylbenzylaminchlorhydrat.

Analyse:

I. 0.1252 g Substanz lieferten 0.2505 g CO_2 und 0.0802 g H_2O.
II. 0.1222 » » gaben 6.7 ccm N bei 15° und 758 mm.
III. 0.2004 » » » 0.2575 g AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NCl_2$.			Gefunden: I.	II.	III.
C	54.55	C	54.58	—	— pCt.
H	6.82	H	7.17	—	— »
N	6.36	N	—	6.40	— »
Cl	32.27	Cl	—	—	31.77 »
	100.00.				

Einige Decigramme des genannten Salzes führte ich ins entsprechende Pikrat über, indem ich es in wenig Wasser löste und Natriumpikratlösung zugab; sofort entstand eine wolkige, später körnige Fällung, welche abgesaugt, ausgewaschen, aus wenig absolutem Alkohol in kleinen, gelben, rautenförmigen Blättchen krystallisierte.

Analyse:

I. 0.1448 g Substanz gab 18.4 ccm N bei 26° und 746 mm.
II. 0.2196 » » lieferten 0.0742 g AgCl.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N_4O_7Cl$.		Gefunden: I.	II.
N	13.58	13.83	— pCt.
Cl	8.60	—	8.35 »

β-Jodpropyl-Benzylaminjodhydrat.

β-Oxy- und β-Jodpropylbenzylaminperjodid.

Das β-Jodpropyl-Benzylaminjodhydrat ist verhältnismässig leicht darzustellen.

Da die gewöhnliche rauchende Jodwasserstoffsäure immer grosse Mengen freien Jods enthält und dieses die Bildung eines stahlblauen krystallinischen Perjodides der Oxybase veranlasst, so wurde die Säure zunächst durch Schütteln mit Jodphosphonium völlig entfärbt. Sodann erhitzte man 20 ccm derselben mit 2 g reinem β-Oxypropylbenzylaminjodhydrat 5 Stunden im Rohre auf 100°. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt fast vollständig krystallinisch erstarrt und kaum gefärbt. Die blättrige Krystallmasse wurde auf einem Platinconus abgesaugt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene β-Jodpropylbenzylaminjodhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich; er krystallisiert aus

letzterem in schönen, weissen, rechtwinkligen Tafeln, welche bei 168 – 169° unter vorhergehender Braunfärbung und Sinterung schmolzen. Ausbeute nach zweimaligem Umkrystallisieren etwa 1 g.

Analyse:

I. 0.1542 g Substanz lieferten 0.1688 g CO_2 und 0.0548 g H_2O.
II. 0.2732 » » gaben 8.4 ccm N bei 17° und 756 mm.
III. 0.1756 » » » 0.2055 g AgJ.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NJ_2$.		Gefunden: I.	II.	III.
C	29.78	29.86	—	— pCt.
H	3.72	3.98	—	— »
N	3.47	—	3.55	— »
J	63.03	—	—	63.23 »
	100.00.			

Zur Darstellung des Pikrats wurden 0.7 g Jodpropylbenzylaminjodhydrat in 10 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumpikratlösung versetzt; sogleich schied sich das Pikrat in Form von Oeltropfen aus, die aber bald beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrten, und aus etwa 60 pCt. Alkohol in wohlausgebildeten, hellgelben, rechtwinkligen Tafeln krystallisierten; Schmp. 111—112°.

Analyse:

I. 0.1655 g Substanz lieferten 16.4 ccm N bei 20° und 752 mm.
II. 0.2985 » » » 0.1372 g AgJ.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N_4O_7J$.		Gefunden: I.	II.
N	11.11	11.22	— pCt.
J	25.20	—	24.83 ».

β-Brompropyl-Benzylaminbromhydrat,

$$CH_3 . CHBr$$
$$|$$
$$CH_2 — NH — CH_2 — C_6H_5$$

Das β-Brompropylbenzylaminbromhydrat ist weit leichter zugänglich, als die entsprechenden, schon besprochenen Chlor- und Jod-Verbindungen.

Ich erhitzte 14 g β-Oxypropyl-Benzylamin und 50 ccm rauchende Bromwasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden auf 100° und dampfte alsdann auf dem Wasserbade ein. Es hinterblieb eine graubraune, krümliche Masse, welche aus wenig absolutem Alkohol 2—3 Mal umkrystallisirt, das β-Brompropyl-Benzylaminbromhydrat in schönen, weissen, glänzenden Blättchen lieferte. Die Ausbeute beträgt aber

höchstens 50 pCt. der Theorie, bezogen auf das angewandte Oxypropyl-Benzylamin. Später erwies es sich als zweckmässiger, zunächst reines β-Oxypropylbenzylaminbromhydrat herzustellen und dieses mit rauchender Bromwasserstoffsäure, wie vorher zu erhitzen. Alsdann erhielt man nach dem Eindampfen ein schon fast farbloses Präparat, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder Wasser für die weitere Verarbeitung rein genug war. Die Ausbeute nach dieser Methode beträgt etwa 60 pCt. der Theorie, bezogen auf das verwendete Oxyamin.

Analyse:

I. 0.1776 g lieferten 0.2545 g CO_2 und 0.0806 g H_2O.
II. 0.1917 g » 7.6 ccm N bei 15° und 754 mm.
III. 0.1958 g » 0.2378 g AgBr.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NBr_2$.		Gefunden: I.	II.	III.	
C	38.84	38.87	—	—	pCt.
H	4.85	5.04	—	—	»
N	4.53	—	4.60	—	»
Br	51.78	—	—	51.68	»
	100.00				

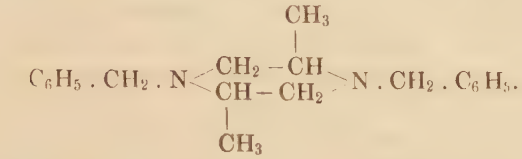
Das Salz krystallisiert aus absolutem Alkohol (worin es leicht löslich) oder Wasser (worin es weniger löslich) in glänzenden, weissen Schüppchen, welche sich unter dem Mikroskop als feine, moosförmig verwachsene Nadeln erwiesen. Schmp. 170—171°. Löst man 1 g reinsten β-Brompropylbenzylamin-HBr in wenig warmem Wasser, setzt überschüssige Natriumpikratlösung hinzu, saugt die klumpig ausfallende gelbe Masse nach dem Zerreiben und Auswaschen mit kaltem Wasser ab und krystallisiert sie aus etwa 50 pCt. Alkohol um, so erhält man das Pikrat in gelben Nädelchen vom Schmp. 125—126°.

Analyse:

I. 0.1762 g gaben 0.2725 g CO_2 und 0.0625 g H_2O.
II. 0.1227 g » 13.2 ccm N bei 16° und 752 mm.
III. 0.1635 g » 0.0665 g AgBr.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N_4BrO_7$.		Gefunden: I.	II.	III.	
C	42.01	42.18	—	—	pCt.
H	3.72	3.97	—	—	»
N	12.25	—	12.41	—	»
Br	17.52	—	—	17.31	»
O	24.50	—	—	—	
	100.00				

Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin und Iso-Allyl-Benzylamin.



S. Gabriel und R. Stelzner [1]) erhielten bei der Destillation von Bromäthyl-Benzylamin und Kali ohne Schwierigkeit eine flüchtige Verbindung, das Vinyl-Benzylamin, und eine nicht flüchtige Base, das Di-Benzyl-Piperazin. Es war nun zu erwarten, dass das β-Brompropyl-Benzylamin-HBr ebenso behandelt Iso-Allyl-Benzylamin und Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin lieferte. Und in der That gelang es, allerdings erst nach vielen vergeblichen Versuchen, die beiden genannten Verbindungen in kleinen Mengen zu erhalten.

Der letzte Versuch, der von Erfolg begleitet war, soll nun hier näher beschrieben werden.

6 g reinsten β-Brompropylbenzylaminbromhydrates wurden in 15 ccm Wasser gelöst, die doppelte Menge (der berechneten) Kalilauge zugesetzt und durch einen kräftigen Dampfstrom die flüchtige Base abgetrieben. Zuerst kondensierten sich im Kühler ölige, angenehm aromatisch riechende Tröpfchen, nachher ging ein klares wässeriges Destillat (A) mit alkalischer Reaktion über. Die Destillation wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion im Destillate fortgesetzt. Im Destillierkolben verblieb mit der Lauge eine zähe, graubraune Masse (P). Das wässerige Destillat (A), welches die flüchtige Base zum Teil gelöst, zum Teil in Form von Oeltröpfchen enthielt, wurde bis zur Lösung der letzteren mit Alkohol versetzt und in zwei Teile geteilt. Die erste Portion wurde mit Salzsäure (I), die zweite mit Bromwasserstoffsäure (II) übersäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Falls nun im Destillate Iso-Allyl-Benzylamin ($C_7H_7 . NH . CH = CH . CH_3$) vorgelegen hatte, so sollte sich im ersten Falle (I) β-Chlorpropyl-Benzylaminchlorhydrat, im zweiten Falle (II) β-Brompropylbenzylaminbromhydrat bilden. Der Abdampfrückstand von I liess sich aus keinem Lösungsmittel krystallisieren, ausserdem war er sehr gering; er wurde daher ins Pikrat übergeführt. Das Pikrat war ungeeignet zur Identificierung, da es verharzte; es war aber halogenhaltig. Der mit HBr erhaltene Rückstand II krystallisierte nach dem Lösen in absolutem Alkohol nicht wieder aus; ich verdunstete die alkoholische Lösung und schloss die verbleibende Salzmasse mit rauchender Bromwasserstoffsäure in ein kleines Rohr

[1]) Berichte 29, 2384.

ein und erhitzte 3 Stunden auf 100°. Das nach dem Abdampfen der Säure Verbliebene wurde aus wenig absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 170—172°, auch liess sich ein Pikrat vom Schmp. 124—127° herstellen; darnach lag also Brompropylbenzylamin (siehe oben) vor.

Ich wage nun nicht zu entscheiden, ob die bromfreie Base aus Iso-Allyl-Benzylamin oder Allyl-Benzylamin bestanden hat; denn auch letzteres könnte HBr an die Doppelbindung angelagert haben. Wahrscheinlich ist aber wohl, dass Iso-Allyl-Benzylamin vorhanden war, weil die mit Salzsäure eingedampfte flüchtige Base ein chlorhaltiges Pikrat geliefert hatte, während Allylamin beim Eindampfen mit HCl keine chlorhaltige Verbindung liefert. Ausserdem giebt β-Brompropylamin-HBr, für sich allein mit Kali destilliert, nicht Allylamin, sondern Iso-Allylamin [1]) und wird die Reaktion hier wohl analog verlaufen sein.

Um das Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin zu isolieren, behandelt man die im Destillierkolben verbliebene, nicht flüchtige, braungraue, harzige Masse (P) mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in der Wärme; die fast klare, saure Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser viel Harz aus, welches nach dem Erkalten abfiltriert wird. Sodann setzt man Tierkohle zu, kocht einmal auf und lässt unter kräftigem Umschütteln völlig erkalten. Nach dem Filtrieren ist die Lösung nur mehr ganz schwach gefärbt; sie wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Schon in der noch warmen Flüssigkeit bilden sich an der Oberfläche glitzernde Nädelchen, welche schliesslich die ganze Lösung durchsetzen. Die Krystalle werden abgesaugt (Mutterlauge B), in Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt; es entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, der mit Aether extrahiert wird. Nach dem freiwilligen Verdunsten desselben erhält man schöne, dünne, durchsichtige, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 105—106°.

Den Analysen zufolge sind sie das gewünschte Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin:

Analyse:

I. 0.1028 g Substanz lieferten 0.3078 g CO_2 und 0.0850 g H_2O.
II. 0.0992 g » » 8.2 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{20}H_{26}N_2$		Gefunden: I.	II.	
C	81.63	81.67	—	pCt.
H	8.84	9.19	—	»
N	9.53	—	9.70	»
	100.00			

[1]) Berichte 29, 2747.

Die Ausbeute betrug nur 0.36 g. Das Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin giebt ein schwerlösliches Bromhydrat und Chlorhydrat, ein schönes Gold- und Platinsalz, auch mit Kaliumbichromat und Ferrocyankalium werden schwerlösliche Salze, meist in blättrigen Krystallen erhalten. Die schlechten Ausbeuten sind jedenfalls dadurch bedingt, dass aus dem angewendeten β-Brompropyl-Benzylamin durch das Kali zum Teil β-Oxypropyl-Benzylamin zurückgebildet wird, welches durch das längere Erhitzen verharzt oder weiter zersetzt wird.

Und in der That liess sich in der Mutterlauge (B) vom Piperazin-HBr das β-Oxypropylbenzylamin nachweisen. Die Mutterlauge wurde vollständig eingedampft und hinterliess einen zähen, braunen, harzigen Rückstand, welcher mit einer Spur β-Oxypropylbenzylaminbromhydrat verrieben, vollständig erstarrte. Nach dem Zerreiben und Entfernen des Harzes gelang es, aus Essigester kleine glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 121 – 123° (β-Oxypropylbenzylaminbromhydrat hat, wie anfangs angegeben den Schmelzpunkt 122°) zu gewinnen.

Die für die Bildung des Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazins und des Iso-Allylbenzylamins in Betracht kommenden Gleichungen sind folgende:

$$\text{I.}\quad 2\left(\begin{array}{l} CH_3 . CHBr \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2NH - CH_2 . C_6H_5 \end{array}\right) + 2\,KOH = 2\,KBr$$

$$+ 2\,H_2O + C_6H_5 - CH_2 - N\left\langle\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 - CH \\ \\ CH - CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}\right\rangle N - CH_2 - C_6H_5$$

Di-Methyl-di-Benzyl-Piperazin.

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . CHBr \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - NH - CH_2 - C_6H_5 \end{array} + KOH = KBr + H_2O$$

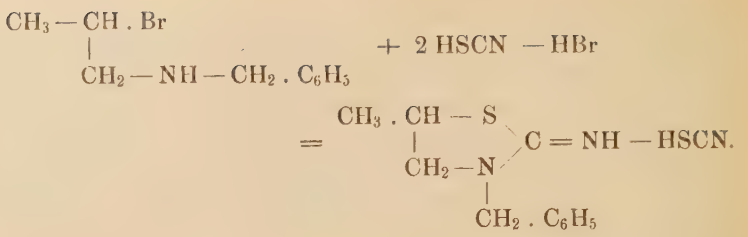
$$+ CH_3 - CH = CH - NH - CH_2 . C_6H_5$$

Iso-Allylbenzylamin.

β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff.

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH - S \\ \quad\;\; | \qquad\qquad \rangle C = NH \\ \quad\;\; CH_2 - N \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_2 - C_6H_5. \end{array}$$

Die genannte Verbindung gewinnt man als Rhodanat durch Eindampfen der Lösungen von β-Brompropyl-Benzylamin-HBr und Rhodankalium auf dem Wasserbade:



7 g β-Brompropylbenzylaminbromhydrat werden in 15 ccm Wasser gelöst, 5 g Rhodankalium hinzugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klebrige Salzmasse übrig bleibt. Hierbei scheidet sich zunächst ein rosafarbenes Oel ab, welches bald auf der Bromkaliumlösung schwimmt und daher das Abdampfen verlangsamt; man muss deshalb fortwährend rühren, bis die Masse zähe wird. Nach dem Erkalten ist sie hart und spröde; man zerreibt und wäscht sie mit kaltem Wasser aus, um das Bromkalium und Rhodankalium zu entfernen, und krystallisirt aus verdünntem Alkohol, oder besser aus Wasser um. Aus Wasser krystallisiert das Rhodanat in schönen, schneeweissen, büscheligen Nadeln vom Schmelzpunkt 126 — 127° (unter vorhergehender Sinterung).

Die Ausbeute beträgt in diesem Falle 3.6 g (reines umkrystallisiertes Rhodanat), d. h. 60 pCt. der Theorie, bezogen auf das angewendete β-Brompropylbenzylamin-HBr.

Um den freien β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff darzustellen, löst man die reine Rhodanverbindung in warmem Wasser und macht den -ψ-Thioharnstoff mit Kali frei. Er scheidet sich als dickes, schweres Oel ab und wird mit Aether extrahiert; nach dem Verdampfen des Aethers bleibt er flüssig. Bei sehr starker Abkühlung wird er zähe und starr, verflüssigt sich aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur. Der freie β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff ist ein dickflüssiges, gelbes Oel, mit stark basischen Eigenschaften; an der Luft zieht er begierig Kohlensäure an. In Alkohol, Aether und Chloroform löst er sich leicht und in jedem Verhältnis. Er giebt sehr schön krystallisierende Salze, aus deren Analyse die Formel der Base ($C_{11}H_{14}N_2S$) hervorgeht.

1. Das Rhodanat, $C_{11}H_{14}N_2S.HSCN$ ergab:

Analyse:

I. 0.1702 g Substanz lieferten 0.3388 g CO_2 und 0.0898 g H_2O.
II. 0.1565 g » » 22.0 ccm N bei 20° und 752 mm.
III. 0.1434 g » » 0.2540 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{12}H_{15}N_3S_2$		Gefunden: I.	II.	III.	
C	54.34	54.30	—	—	pCt.
H	5.66	5.90	—	—	»
N	15.85	—	15.92	—	»
S	24.15	—	—	24.36	»
	100.00				

2. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HCl$: Ich neutralisierte 2.5 g des ψ-Thioharnstoffes mit verdünnter Salzsäure und liess die Lösung im Vacuumexsiccator verdunsten. Die nach dem Verdunsten verbliebene weisse Salzmasse wurde aus wenig absolutem Alkohol, dem zur besseren Krystallabscheidung einige Tropfen Aether zugesetzt wurden, in Form kleiner, glänzender, rhombischer Täfelchen gewonnen. Schmelzpunkt 215—216°.

Analyse:

0.2558 g Substanz lieferten 0.1508 g AgCl.

Berechnet für: $C_{11}H_{15}N_2SCl$		Gefunden:
Cl	14.67	14.58 pCt.

3. Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$: 0.5 g Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit 4 ccm 10-proc. Platinchloridlösung versetzt gab sofort eine schöne Krystallabscheidung; nach einiger Zeit wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Kurze, derbe, dunkelorangerote Prismen, in Wasser sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 216—218° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Analyse:

0.3188 g Substanz gaben 0.0758 g Pt.

Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_4S_2PtCl_6$		Gefunden:
Pt	23.65	23.77 pCt.

4. Das Goldsalz, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HAuCl_4$: 0.25 g Chlorhydrat in wässeriger Lösung mit 3.5 ccm 10-proc. Goldchloridlösung versetzt, liefert schöne, citronengelbe Nädelchen, welche meist sternförmig gruppiert waren. Mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet gab es bei der Analyse folgende Werte:

Analyse:

0.3048 g Substanz hinterliessen 0.1102 g Au.

Berechnet für: $C_{11}H_{15}SN_2AuCl_4$		Gefunden:
Au	35.99	36.15 pCt.

In Wasser ist es sehr schwer löslich und schmilzt bei 146—148° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit.

5. Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$: Eine wässerige Lösung von 0.5 g Chlorhydrat gab mit Natriumpikrat eine hellgelbe, flockige Fällung; die Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser ge-

waschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Derbe, dunkelgelbe, gezahnte Nadeln vom Schmelzpunkt 117—119°.

Analyse:

0.1456 g Substanz gaben 20.2 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für: $C_{17}H_{17}N_5SO_7$	Gefunden:
N 16.09	16.26 pCt.

Oxydationsprodukt des β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoffes.

S. Gabriel zeigte, dass ψ-Thioharnstoffe [1]) bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (Bromwasser, Chlor etc.) unter Sprengung des Ringes in Körper übergehen, welche an Stelle des Schwefels die Gruppe SO_3H enthalten. Auch andere ringförmig constituierte Schwefel-Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten [2]). S. Gabriel glückte es, aus dem Aethylen-ψ-Thioharnstoff [3]) durch Oxydation mit Bromwasser zu einer Verbindung zu gelangen, welche sich als identisch mit der von E. Salkowski [4]) erhaltenen Taurocarbaminsäure erwies. Ferner gewann genannter Forscher aus Propylen-ψ-Thioharnstoff eine β-Methyl-Taurocarbaminsäure, welche bei der Spaltung mit Barythydrat β-Methyl-Taurin ergab [5]). Aehnliche Beobachtungen machte auch B. Prager [6]).

Hierdurch veranlasst, suchte ich aus dem vorher beschriebenen β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff ähnliche Produkte zu erhalten.

Nachdem ich mir nach der früher angegebenen Methode genügend Rhodanverbindung und hieraus den freien ψ-Thioharnstoff dargestellt hatte, wurden folgende Verfahren der Oxydation zur Anwendung gebracht:

I. 1 g β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoff wurde in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Bromwasser zu oxydieren versucht. Man erhielt aber ein harziges, braunes, bromhaltiges Produkt; diese Methode wurde daher aufgegeben.

II. In einer Lösung des ψ-Thioharnstoffs in verdünnter Salzsäure und Wasser wurde bei Wasserbadtemperatur Chlorgas eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schieden sich weisse Oeltröpfchen aus, welche sich zu harzigen Massen vereinigten. Nach dem Erkalten waren diese Massen grösstenteils erstarrt, lösten sich

[1]) S. Gabriel, Berichte 22, 1142—43.
[2]) Andreasch, Monatsh. für Chem. 4, 134.
[3]) S. Gabriel, Berichte 22, 1142—43.
[4]) E. Salkowski, Berichte 6, 1192.
[5]) S. Gabriel, Berichte 22, 2987—88.
[6]) B. Prager, Berichte 22, 2994—95.

in Natronlauge und konnten hieraus durch Salzsäure flockig wieder gefällt werden. Behufs Reinigung löste ich in verdünnter Natronlauge, schüttelte unter Erwärmen mit Tierkohle und filtrierte nach völligem Erkalten. Das kaum mehr gefärbte alkalische Filtrat schied beim Ansäuern mit Salzsäure weisse amorphe Flocken ab, welche aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln anschossen, die aber gleich dem nach I erhaltenen Produkt Halogen enthielten.

III. Da die beiden schon angegebenen Methoden halogenhaltige Oxydationsprodukte lieferten, so wurde nach dem Verfahren von Andreasch[1]), welches auch Prager[2]) zur Anwendung gebracht hat, ein besseres Resultat zu erzielen versucht.

2 g des betreffenden ψ-Thioharnstoffs wurden in 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Wasser mit 1.2 g fein gepulvertem Kaliumchlorat bei gewöhnlicher Temperatur allmählich (2 Stunden) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald grün, begann sich zu trüben und harzige, gelbe Oeltropfen abzuscheiden. Man liess noch einige Stunden an einem kühlen Orte stehen und goss die grüne Lösung von der nunmehr ganz erstarrten weissgelben Masse ab. Letztere wurde zerrieben und mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol in kurzen, glänzend-weissen Nadeln vom Schmp. 125–125° gewonnen, die aber gleichfalls Halogen enthielten.

Wäre die Oxydation analog den vorher erwähnten Ergebnissen von S. Gabriel oder B. Prager verlaufen, so hätte nach folgenden Gleichungen entweder (I) eine β-Methyl-ν-Benzyl-Taurocarbaminsäure, oder (II) ein Anhydrid dieser Säure vorliegen müssen. Diese Verbindungen hätten bei der nachher folgenden Spaltung mit Salzsäure (III) ein β-Methyl-ν-Benzyl-Taurin[3]) ergeben müssen:

I. $CH_3 . CH - S$
   | $\rangle C = NH + H_2O + 3O = CH_3 . CH . SO_3H$
$CH_2 . N$ / |
   | $CH_2 . N . CO . NH_2$
$CH_2 . C_6H_5$ |
                                        $CH_2 . C_6H_5$

β-Methyl-ν-Benzyl-Tauro-carbaminsäure

$- H_2O =$

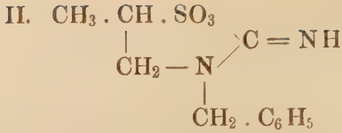
---

[1]) Siehe Litt.-Verm. 2), pag. 30. [2]) Siehe Litt.-Verm. 6), pag. 30.

[3]) Anschliessend an die Nomenklatur für die ψ-Thioharnstoffe (Berichte **22**, 1145) ist die Stellung des Substituenten in der Taurocarbaminsäure und im Taurin durch kleine Buchstaben im Sinne folgender Schemata bezeichnet:

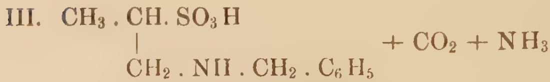
I. $\beta\,C - SO_3H$
   |
$\alpha\,C - N - C - N$
       ν   n
Taurocarbaminsäure,

II. $\beta\,C - SO_3H$
   |
$\alpha\,C - N$
       ν
Taurin.



β-Methyl-ν-Benzyl-Taurocarbaminsäure-Anhydrid

$+ 2H_2O =$



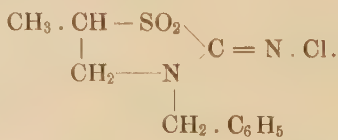
β-Methyl-ν-Benzyl-Taurin.

Bei der Oxydation des β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoffs mit Kaliumchlorat ist aber der Prozess etwas anders verlaufen und ein chlorhaltiges Produkt entstanden, welches bei der Analyse folgende Werte lieferte, die auf die Formel $C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$ stimmen:

I.	0.1392 g	Substanz	lieferten	0.2475 g CO_2 und 0.0630 g H_2O.
II.	0.1534 »	»	»	0.2725 » » » 0.0688 » »
III.	0.1520 »	»	»	13.5 ccm N bei 18° und 764 mm.
VI.	0.1325 »	»	»	11.8 » » » 20° » 766 »
V.	0.2532 »	»	»	0.1368 g AgCl u. 0.2224 g $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden						
$C_{11}H_{13}N_2ClSO_2 = 272.5$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	48.44	48.50	48.46	—	—	—	—	pCt.
H	4.77	5.06	5.02	—	—	—	—	»
N	10.28	—	—	10.31	10.27	—	—	»
Cl	13.03	—	—	—	—	13.36	—	»
S	11.74	—	—	—	—	12.08	—	»
O	11.74	aus der Differenz			—	—	10.75	»

Ich erteile der Verbindung ($C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$) auf Grund der nachfolgenden Spaltung die Constitution



Spaltung des Oxydationsproduktes ($C_{11}H_{13}O_2ClSO_2$) mit rauchender Salzsäure.

1.2 g Oxydationsprodukt und 12 ccm rauchende Salzsäure wurden im Bombenrohr 6 Stunden auf 220—230° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres ist starker Druck, von Kohlensäure herrührend, vorhanden. Der Inhalt des Schiessrohres besteht aus einer kohligen, an der Rohrwandung anhaftenden Masse, und einer dicklichen gelben Lösung,

welche einen angenehmen, süsslich-aromatischen Geruch zeigt, neben Spuren von Schwefelwasserstoff. Auf dem Wasserbade verdampft, hinterlässt die Lösung etwa 0.6 g einer gelbbraunen Salzmasse. Auf gleichem Wege wurden noch 1.2 g derselben Substanz aus 2 g Oxydationsprodukt und 20 ccm rauchender Salzsäure hergestellt und mit der vorher erhaltenen 0.6 g vereinigt. Die 1.8 g Rohprodukt werden in 3 ccm Wasser gelöst, filtriert und mit absolutem Alkohol versetzt; alsbald schieden sich schöne, glänzendweisse Schüppchen (A) aus, die man nach einiger Zeit absaugt und mit absolutem Alkohol wäscht. Die wässerig-alkoholische Mutterlauge giebt auf Zusatz von Aether einen weissen, pulverigen Niederschlag, welcher zum grössten Teil aus anorganischer Substanz (Chlorammonium) besteht. Die Krystalle A werden von Spuren von Chlor durch nochmaliges Lösen in ganz wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol befreit. Ausbeute = 0.75 g.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.1426 g Substanz gaben 0.1366 g CO_2 und 0.0855 g H_2O.
II. 0.1310 » » » 11.2 ccm N bei 12° und 758 mm.
III. 0.1388 » » » 0.2342 g $BaSO_4$.

	Berechnet für: Methyl-Taurin = $C_3H_9NSO_3$ = 139	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	25.90	26.13	—	—	—	pCt.
H	6.47	6.71	—	—	—	»
N	10.07	—	10.13	—	—	»
S	23.02	—	—	23.21	—	»
O	34.54	—	—	—	33.82	»
	100.00					

Nach diesen Ergebnissen liegt zweifellos S. Gabriel's β-Methyltaurin $CH_3 . CH . SO_3H . CH_2 . NH_2$[1]) vor, mit welchem es auch hinsichtlich seines Verhaltens übereinstimmt: In Wasser ist es sehr leicht löslich, bei 300° ist es noch nicht geschmolzen und bräunt sich stark, und noch höher erhitzt verkohlt es ohne zu schmelzen.

Das β-Methyl-Taurin ist voraussichtlich aus dem Oxydationsprodukt ($C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$) des β-Methyl-Aethylen-ν-Benzyl-ψ-Thioharnstoffs bei der Spaltung mit Salzsäure wie folgt:

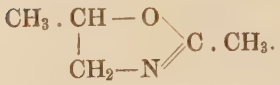
$$\begin{array}{l} CH_3 . CH - SO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - N \end{array} \!\!\diagup C = N . Cl + 3H_2O$$

$$= CO_2 + NH_3 + \begin{array}{l} CH_3 . CH - SO_3H \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - NH_2 \end{array} + C_6H_5CH_2Cl$$

entstanden.

[1]) S. Gabriel, Berichte 22, 2987—88.

Di-Methyl-Oxazolin,



Da aus dem β-Brompropylamin bisher nur μ-substituierte Oxazoline mit aromatischen Substituenten bekannt geworden sind, so versuchte ich ein aliphatisch substituiertes Oxazolin zu gewinnen.

Zu dem Zwecke wurden 50 g bei 100° und dann im Vacuum-Exsiccator getrocknetes β-Brompropylaminbromhydrat mit 150 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, der in den Kolben eingeschliffen war, im Oelbade (bei 135—140°) erhitzt. Durch einige hineingeworfene Thonstückchen erzielt man ein ruhiges und gleichmässiges Sieden. Anfangs entweicht stürmisch Bromwasserstoff; nach Ablauf von 2 Stunden hat die Gasentwicklung fast völlig aufgehört. Nach dreistündigem Erhitzen destilliert man das überschüssige Essigsäureanhydrid und die entstandene Essigsäure im Vacuum (bei niederer Temperatur 60—90°) ab und erhält etwa 60 g eines zähen, braunen, dicken Rückstandes. Letzterer wird unter starker Abkühlung in wenig Wasser gelöst, und die Lösung (= 90 g) in 3 Teile geteilt.

Nun destilliert man einen jeden mit der doppelten berechneten Menge starker Kalilauge (= 8.5 g KOH) schnell aus einer Kupferretorte, bis man 10 ccm Destillat aufgefangen hat. Aus letzterem scheidet festes Kali die Base als gelbes, dünnflüssiges Oel ab. Nach 24-stündigem Trocknen über festem Kali wurde das Oel fraktioniert und aus allen 3 Anteilen zusammen 5.5 g eines wasserhellen Destillates gewonnen, das aber noch nicht ganz wasserfrei zu sein schien, da es innerhalb 10 Grad (115—125°) destillierte.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2622 g Substanz lieferten 0.5766 g CO_2 und 0.2205 g H_2O.

II. 0.2055 » » » 25.3 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für: C_5H_9NO		Gefunden: I.	II.	
C	60.61	60.00	—	pCt.
H	9.09	9.41	—	»
N	14.14	—	13.99	»
O	16.16	—	—	»
	100.00			

Wenn die gefundenen Werte auch nur annähernd stimmen, so sieht man doch, dass die gewünschte Verbindung vorliegt.

Um die letzten Spuren Wasser wegzunehmen und um einen schärferen Siedepunkt zu erzielen, wird die schon einmal fraktionierte Base nochmals über festem Kali und blankem, metallischem Natrium

24 Stunden lang getrocknet. Sodann zeigt sie den Sdp. 117—119°. Ausbeute 3.5 g, d. h. 15 pCt. der Theorie bezogen auf angewandtes β-Brompropylaminbromhydrat. Jetzt ergab die Analyse recht gut stimmende Werte:

0.2434 g Substanz lieferten 0.5388 g CO_2 und 0.2022 g H_2O.

Berechnet für: C_5H_9NO		Gefunden:
C	60.61	60.39 pCt.
H	9.09	9.25 »

Das Dimethyloxazolin ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, leichte Flüssigkeit von süsslich-pyridinartigem Geruch. Siedepunkt 117—119° (Faden ganz in Dampf). Es siedet also 35° niedriger, als das entsprechende Dimethylthiazolin (Sdp. = 152°)[1]), sodass dieselbe Siedepunktsdifferenz wie zwischen Methyloxazolin (Sdp. = 110°) und Methylthiazolin (Sdp. = 145°), resp. μ-Phenyloxazolin (242°) und μ-Phenylthiazolin (Sdp. = 276°) vorhanden ist[2]). An der Luft zieht es begierig Wasser an und verdampft sehr leicht. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich. Auch giebt es gut krystallisierende Salze, von denen folgende dargestellt sind:

Das Pikrat, $C_5H_9NO.C_6H_3N_3O_7$, wird in schönen, kleinen, hellgelben, rautenförmigen Täfelchen erhalten, wenn man 0.3 g des Oxazolins in wässriger Lösung unter Abkühlung mit Salzsäure neutralisiert, Natriumpikrat hinzugiebt, und den entstandenen Niederschlag nach einiger Zeit absaugt und mit Eiswasser wäscht. Schmp. 114—115°.

Analyse:

0.1556 g Substanz gaben 23.6 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{12}N_4O_8$		Gefunden:
N	17.07	17.38 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_5H_9NO)_2.H_2PtCl_6$, ist sehr leicht wasserlöslich und lässt sich nur in alkoholischer Lösung darstellen. 0.3 g Oxazolin in Alkohol gelöst und mit Salzsäure angesäuert, geben auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung einen voluminösen Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol analysiert wurde.

0.1944 g Substanz hinterliessen 0.0620 g Pt.

Berechnet für: $C_{10}H_{20}N_2O_2PtCl_6$		Gefunden:
Pt	31.99	31.89 pCt.

Feine, gelborangefarbene, büschelig-verwachsene Nadeln, welche bei 188—190° unter Zersetzung schmelzen. Wird das Chloroplatinat nur einmal aus Alkohol umkrystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt

[1]) Berichte **29**, 2611.
[2]) Berichte **30**, 2436.

bis gegen 200°, wahrscheinlich geht es in das um 1 Molekül Wasser reichere Amidopropylacetatsalz (s. u.) über.

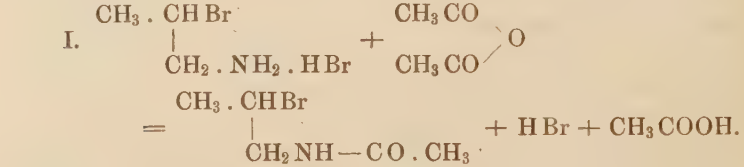
Das Aurat, $C_5H_9NO \cdot HAuCl_4$, fällt, wenn man 0.2 g Oxazolin in 5 ccm Wasser mit HCl ansäuert und 6 ccm Goldchloridlösung (10 pCt.) hinzugiebt als hellgelber Krystallbrei. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als flache gezahnte Nadeln, welche vielfach wie Schneekrystalle verwachsen sind.

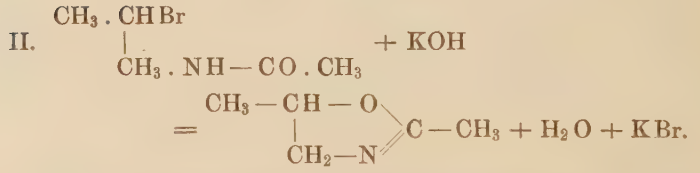
Analyse:

0.1734 g Substanz hinterliessen 0.0776 Au.

Berechnet für: $C_5H_9NOHAuCl_4$		Gefunden:
Au	44.78	44.75 pCt.

Die Gleichungen für Bildung des eben beschriebenen Dimethyl-Oxazolins sind folgende:

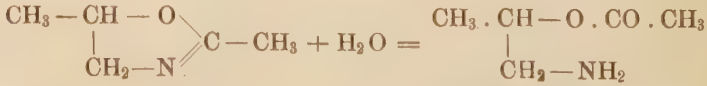




Das als Zwischenprodukt entstandene β-Brompropylacetamid wurde nicht isoliert.

β-Amidopropylacetat.

Wie fast alle bisher untersuchten Oxazolinbasen beim Erhitzen der Lösungen ihrer salzsauren Salze unter Aufnahme von Wasser in betreffenden Amidoester sich unwandeln, so geht auch das Dimethyloxazolin in ein β-Amidopropylacetat über:



β-Amidopropylacetat.

Dampft man eine wässerige Lösung von Dimethyloxazolin mit der äquimolekularen Menge Salzsäure auf dem Wasserbade vollständig ein, so hinterbleibt ein klarer Syrup, welcher nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator unvollkommen erstarrt und an der Luft sogleich wieder zerfliesst. Löst man den Syrup in wenig Wasser, so bemerkt

man bald, dass nicht mehr salzsaures Dimethyloxazolin, sondern eine ganz andere Verbindung vorliegt; denn sie giebt jetzt mit Natriumpikrat und Goldchlorid nicht mehr Fällungen. Das zerfliessliche Chlorhydrat war zur Analyse ungeeignet, aber es gelang, ein schönes Chloroplatinat in alkoholischer Lösung darzustellen, wie folgt: Der Syrup wird in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssiger, alkoholischer Platinchloridlösung versetzt; sofort entsteht eine mikrokrystallinische Fällung, welche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Der erhaltene Krystallkuchen wird nun mit Alkohol, dem man bis zur Lösung tropfenweise Wasser zusetzt, erwärmt. Beim Erkalten bilden sich prachtvolle, glänzende, gelbe Schüppchen; unter dem Mikroskop erkennt man dünne, meist sternförmig gruppierte Täfelchen, welche bei 207—209° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen stimmen auf das Chloroplatinat, $[(C_5H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6]$, des β-Amidopropylacetats.

I. 0.1338 g gaben 0.0922 g CO_2 und 0.0486 g H_2O.
II. 0.1188 » » 4.6 ccm N bei 15° und 756 mm.
III. 0.2632 » » 0.0788 g Pt.

Berechnet für: $C_{10}H_{24}N_2PtCl_6O_4$		Gefunden: I.	II.	III.	
C	18.65	18.80	—	—	pCt.
H	3.73	4.06	—	—	«
N	4.35	—	4.51	—	»
Pt	30.20	—	—	29.94	»

Die Ausbeute an diesem Chloroplatinat war im Verhältnis zum angewandten Dimethyloxazolin nur gering und wurde daher versucht, ob sich durch ein mehrmaliges Abdampfen der salzsauren Lösung des Dimethyloxazolins unter Ersatz des verdampften Wassers vielleicht ein besseres Resultat erzielen liesse. Es zeigte sich aber, dass hierbei ein starker Geruch nach Essigsäure auftrat, sodass voraussichtlich eine Zersetzung zu β-Oxypropylamin im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hatte.

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . O . CO . CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2 . NH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 . CH . OH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2NH_2 \end{array} + CH_3COOH.$$

Um diese Base nachzuweisen, wurde die Lösung mit Benzoylchlorid unter Zugabe von Kalilauge gut durchgeschüttelt; sie lieferte hierbei eine weisse, schmierige Masse, welche beim Anreiben mit etwas β-Oxypropylbenzamid erstarrte und nach dem Umkrystallisieren

aus Benzol, Schuppen vom Schmelzpunkt 91—93° ergab; somit lag das erwartete β-Oxypropylbenzamid, $CH_3 . CH . OH . CH_2 . NH . CO C_6H_5$, vor, welches nach Ph. Hirsch[1]) bei 92—93° schmilzt.

β-Brompropyl-*o*-nitrobenzamid.
β-Methyl-μ-*o*-nitrophenyloxazolin.

Aus β-Brompropylamin und *m*-Nitrobenzoylchlorid hat P. Elfeldt[2]) β-Brompropyl-*m*-nitrobenzamid und hieraus das β-Methyl-μ-*m*-nitrophenyloxazolin gewonnen. Zur Vervollständigung der Reihe habe ich es unternommen, die entsprechenden *ortho*- und *para*-Verbindungen herzustellen.

β-Brompropyl-*o*-nitrobenzamid,

$$CH_3 . CHBr$$
$$|$$
$$CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . NO_2.$$

Löst man 12 g β-Brompropylaminbromhydrat in 150 ccm Wasser, giebt 10 g *o*-Nitrobenzoylchlorid[3]) und allmählich 17 ccm (6.6 mal normaler) Kalilauge unter kräftigem Umschütteln hinzu, so scheidet sich das erwartete β-Brompropyl-*o*-nitrobenzamid in weissen Körnern und Klumpen aus. Nach zwei Stunden wird es abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Der für die Analyse bestimmte Teil wird zweimal aus Benzol umkrystallisiert in schönen, weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 104—105° erhalten. Es ist in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten fast quantitativ wieder aus.

Analyse:

I. 0.2282 g Substanz lieferten 0.1488 g AgBr.
II. 0.1656 » » » 14 ccm N bei 12° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}N_2BrO_3$		Gefunden I.	II.
Br	27.87	27.75	— pCt.
N	9.75	—	10.00 »

β-Methyl-μ-*o*-nitrophenyloxazolin.

Giebt man zu einer Lösung von 5 g des eben besprochenen Benzamids in wenig heissem Alkohol 7.5 ccm 2.6× normaler alkoholischer Kalilauge, kocht einmal auf und verdünnt dann mit viel Wasser, so

[1]) Berichte **23**, 970.
[2]) Berichte **24**, 3220—26.
[3]) Berichte **12**, 351. Berichte **12**, 1943.

entsteht zunächst eine milchige Trübung; alsbald aber setzen sich rotbraune Oeltröpfchen ab. Man ätherт aus und gewinnt nach dem Verdampfen des Aethers ein rotbraunes Oel. Dieses geht bei 173 bis 176° und 8 mm Druck als ein fast farbloses, stark lichtbrechendes dickes Oel von angenehm aromatischem Geruch über. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr leicht, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf kaum flüchtig.

Den Analysen zufolge ist es das erwartete β-Methyl-μ-*o*-nitrophenyloxazolin:

I. 0.1556 g Substanz gaben 0.3312 g CO_2 und 0.0718 g H_2O.
II. 0.1782 » » » 21.8 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_3$		Gefunden: I.	II.	
C	58 25	58.04	—	pCt.
H	4.85	5.16	—	»
N	13.60	—	13.84	»
O	23.30	—	—	»
	100.00			

Aus 10 g β-Brompropyl-*o*-nitrobenzamid gewinnt man etwa 4 g des Oxazolins, d. h., 56 pCt. der Theorie. Die Base giebt schön krystallisierende Salze, die aber nur unter gewissen Vorsichtsmaassregeln erhalten werden; denn schon schwaches Erwärmen der wässerigen Lösungen bewirkt den Uebergang in das betreffende Amidopropylnitrobenzoat; letzteres soll nachher beschrieben werden.

Dargestellt wurden:

1. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . HCl$.

Man fügt die berechnete Menge alkoholischer Salzsäure tropfenweise unter guter Kühlung zu einer Lösung von 1 g des Oxazolins in wenig absolutem Alkohol; sofort scheidet sich das erwartete Chlorhydrat in feinen, langen, weissen Nadeln ab, sodass die ganze Flüssigkeit erstarrt. Nach kurzer Zeit wird abgesaugt und mit absolutem Aether gewaschen. Schmelzpunkt 119—120°.

Analyse:

0.2556 g Substanz lieferten 0.1502 g AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}N_2O_3Cl$		Gefunden:
Cl	14.64	14.53 pCt.

2. Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Etwa 0.4 g des Oxazolins gaben, in 15 ccm Alkohol gelöst, auf Zusatz von (kalt gesättigter) alkoholischer Pikrinsäurelösung zunächst eine klare Lösung. Bald aber schieden sich dünne, lange, gelbe, irrisierende, seidenglänzende Nadeln reichlich aus. Schmelzpunkt 129 bis 130°.

Analyse:

0.1832 g Substanz lieferten 25.4 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{13}N_5O_{10}$		Gefunden:
N	16.09	16.14 pCt.

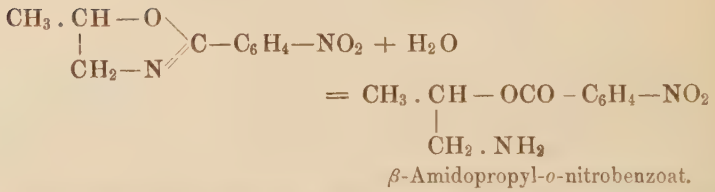
3. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2O_3)_2 . H_2PtCl_6$, erhält man in schönen dunkel-orangefarbenen, dicken, kurzen Nädelchen beim Vermischen alkoholischer Lösungen von dem betreffenden Chlorhydrat und Chlorplatinlösung. Schmelzpunkt 187—188° unter Zersetzung.

Analyse:

0.3674 g hinterliessen 0.0865 g Pt.

Berechnet für: $C_{20}H_{22}N_4O_6PtCl_6$		Gefunden:
Pt	23.66	23.54 pCt.

β-Amidopropyl-*o*-nitrobenzoat,



$$\begin{array}{l} CH_3 . CH - O \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; \diagup C - C_6H_4 - NO_2 + H_2O \\ \quad\;\; CH_2 - N \diagup\!\!\diagup \end{array}$$

$$= CH_3 . \underset{\displaystyle CH_2 . NH_2}{\underset{|}{CH}} - OCO - C_6H_4 - NO_2$$

β-Amidopropyl-*o*-nitrobenzoat.

Kocht man eine wässerige Lösung von salzsaurem β-Methyl-μ-*o*-nitrophenyloxazolin, oder dampft man dieselbe vollständig ein, so erhält man die vorher formulierte Amidoverbindung, und zwar in Form ihres Chlorhydrates, welches als Syrup hinterbleibt. Dieser wird in Wasser gelöst und nochmals abgedampft, und die verbleibende glasige Masse in den Exsiccator gebracht. Nach einiger Zeit ist sie krystallinisch erstarrt; an der Luft zerfliesst sie bald. Sie wurde daher in ein Chloroplatinat und Pikrat übergeführt.

Das Chloroplatinat, $(C_{20}H_{26}N_4O_8PtCl_6)$, krystallisiert in hellorangefarbenen, kurzen Nädelchen beim Erkalten der Lösung der Componenten aus. In Wasser und Alkohol ist es sehr schwer löslich und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Analyse:

I. 0.1544 g gaben 0.1592 g CO_2 und 0.0454 g H_2O.
II. 0.3096 » » 0.0702 » Pt.

Berechnet für: $C_{20}H_{26}N_4O_8PtCl_6$		Gefunden: I.	II.	
C	27.99	28.13	—	pCt.
H	3.03	3.29	—	»
Pt	22.66	—	22.71	»

Das Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_4 . C_6H_3N_3O_7$, fällt aus einer Chlorhydratlösung auf Zusatz von Natriumpikrat als schwefelgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher gut ausgewaschen aus etwa 20 pCt. Alkohol umkrystallisiert wird. Dicke, hellgelbe, glänzende Prismen, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 176 –178° (unter Sinterung).

Analyse:

0.1446 g lieferten 19.4 ccm N bei 14° und 754 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{15}N_5O_{11}$		Gefunden:
N	15.45	15.66 pCt.

β-Brompropyl-*p*-nitrobenzamid
und
β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyloxazolin.

Die Darstellung dieser beiden Verbindungen weicht von derjenigen der eben beschriebenen *o*-Nitroderivate in einigen Punkten ab, weil das *p*-Nitrobenzoylchlorid und auch das daraus gewonnene Oxazolin feste Körper sind.

β-Brompropyl-*p*-nitrobenzamid,

Zu einer wässerigen Lösung von 12 g β-Brompropylaminbromhydrat (in 200 ccm Wasser) giebt man 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid[1]) in etwa 50 ccm Benzol gelöst, setzt dann die berechnete Menge Kalilauge portionenweise hinzu und schüttelt kräftig und anhaltend durch. Zunächst erhält man eine weisse, schaumige Emulsion, welche aber mit der Zeit immer dicklicher wird. Nach 2 Stunden wird abgesaugt, und es bleibt auf der Filterscheibe eine weisse, amorphe Masse (B) zurück, welche nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auf Thontellern getrocknet wird. Das Filtrat besteht aus einer klaren, wässerigen Flüssigkeit und einer darüber schwimmenden Benzolschicht, welche beim Verdunsten nur wenige harzige Tropfen hinterliess. Das weisse Pulver B krystallisirt aus wenig siedendem Benzol oder absolutem Alkohol in schönen, langen, ganz schwach grüngelblichen Nadeln. Der Analyse zufolge ist es das erwartete β-Brompropyl-*p*-nitrobenzamid.

I. 0.1756 g Substanz lieferten 0.1155 g AgBr.

II. 0.1425 g » » 11.9 ccm N bei 12° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}N_2BrO_3$		Gefunden: I.	II.
Br	27.87	27.99	— pCt.
N	9.75	—	9.90 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Ausbeute ist befriedigend.

[1]) Annalen **221**, 335.

β-Methyl-μ-p-nitrophenyloxazolin,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH - O \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle C - C_6H_4 - NO_2. \\ \quad\;\; CH_2 - N \end{array}$$

Zur Ueberführung in das entsprechende Oxazolin löst man 5 g β-Brompropyl-*p*-nitrobenzamid in wenig heissem Alkohol, giebt die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge hinzu, kocht einmal auf und verdünnt die braune Lösung mit Wasser. Das Oxazolin fällt sogleich in Form weisser Flocken aus; es wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, durch Ammoniak niedergeschlagen und die weisse, amorphe Masse aus etwa 70 pCt. Alkohol umkrystallisirt. Das β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyloxazolin bildet herrliche, dünne, rechtwinklige, weissgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 134—135°, ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, in Alkohol, Aether und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. der Theorie.

Analyse:

I. 0.1622 g Substanz lieferten 0.3452 g CO_2 und 0.0766 g H_2O.
II. 0.1524 g » » 17.8 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_3$		Gefunden: I.	II.	
C	58.25	58.06	—	pCt.
H	4.85	5.28	—	»
N	13.60	—	13.58	»

Die Salze zeichnen sich ebenso wie die der *o*-Nitroverbindung durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Das Chlorhydrat krystallisiert in schönen, langen Nadeln und ist, wie das Bromhydrat, in Wasser etwas schwer löslich. Analysiert wurden das Chloroplatinat und das Pikrat, welche in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid und alkoholischer Pikrinsäure gewonnen wurden.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2O_3)_2 . H_2PtCl_6$, krystallisirt in schön dunkelrotgelben, langen, derben, zugespitzten Nadeln und schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

Analyse:

0.2514 g Substanz hinterliessen 0.0594 g Pt.

Berechnet für: $C_{20}H_{22}N_4O_6PtCl_6$		Gefunden:
Pt	23.66	23.63 pCt.

Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . C_6H_3N_3O_7$, bildet feine, dünne, verfilzte, hellgelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 185—186° zeigen.

Analyse:

0.1792 g Substanz lieferten 24.5 ccm N bei 12° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{13}N_5O_{10}$		Gefunden:
N	16.09	16.19 pCt.

Auch mit Goldchlorid, Ferrocyankalium und Kaliumbichromat werden schön krystallisierende Salze erhalten. Das β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyloxazolin habe ich nach der eben angegebenen Methode in etwas grösserer Menge dargestellt, um sein Verhalten bei der Reduktion zu studieren. Auf diesen Gegenstand gedenke ich später zurückzukommen.

β-Amidopropyl-*p*-nitrobenzoat.

3 g β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyloxazolin werden mit der molekularen Menge Salzsäure und etwa 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Sobald die Lösung ein kleines Volumen angenommen hat, bildet sich schon in der Wärme eine Krystallhaut und beim Abkühlen gesteht das Ganze zu einem weissen Krystallkuchen, der, aus Wasser umkrystallisiert, schöne glänzende Blättchen liefert.

Diese sind das Chlorhydrat des β-Amidopropyl-*p*-nitrobenzoats, $C_{10}H_{12}N_2O_4HCl$. Schmelzpunkt 191—192° unter Sinterung und Bräunung.

Analyse:

0.1364 g Substanz gaben 0.0748 g AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}N_2O_4Cl$		Gefunden:
Cl	13.62	13.56 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{12}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich aus einer wässerigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, hellorangefarbenen Nädelchen ab. Es ist in Wasser und Alkohol sehr schwerlöslich und zeigt den Schmelzpunkt 191—193° unter Zersetzung.

Analyse:

0.2608 g Substanz lieferten 0.0588 g Pt.

Berechnet für: $C_{20}H_{26}N_4O_8PtCl_6$		Gefunden:
Pt	22.66	22.55 pCt.

Das Pikrat, $C_{19}H_{12}N_2O_4C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus einer warmen wässerigen Lösung des Chlorhydrates durch Natriumpikrat beim Erkalten in kleinen, verästelten, hellgelben Nädelchen ab. Schmelzpunkt 168—169° unter vorhergehender Sinterung.

Analyse:

0.1356 g Substanz lieferten 18.1 ccm N bei 14° und 754 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{15}N_5O_{11}$		Gefunden:
N	15.45	15.58 pCt.

Um das Amidopropyl-*p*-nitrobenzoat in freier Form zu gewinnen, löste ich das Chlorhydrat in warmem Wasser und gab Ammoniak im Ueberschuss hinzu, worauf die Lösung erst klar blieb. Beim Abkühlen aber entstand ein aus feinen, winzigen Nädelchen bestehender Niederschlag, der nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser zweimal umkrystallisiert wurde. Es schossen schöne, perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 167—168° an.

Die Analyse lieferte auf das β-Amidopropyl-*p*-nitrobenzoat stimmende Zahlen:

I. 0.1306 g Substanz lieferten 0.2562 g CO_2 und 0.0656 g H_2O.
II. 0.1224 » » » 13.7 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{12}N_2O_4$		Gefunden: I.	II.	
C	53.57	53.51	—	pCt.
H	5.35	5.62	—	»
N	12.51	—	12.67	»
O	28.57	—	—	»
	100.00			

Erhitzt man das β-Methyl-μ-*p*-nitrophenyloxazolin mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure, so scheiden sich bald weissgelbe, schwerlösliche Nädelchen ab; wahrscheinlich bestehen sie aus β-Chlorpropyl-*p*-nitro-Benzamid, welches sich nach folgender Gleichung bilden konnte:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH — O \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle C — C_6H_4 — NO_2 + HCl \\ \quad\;\; CH_2 — N \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 . CH . Cl \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 NH — CO — C_6H_4 — NO_2 \end{array} .$$

Von einer weiteren Untersuchung musste aus Mangel an Material vorläufig Abstand genommen werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin im December 1896 begonnen und Ende März 1898 beendigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. S. Gabriel für die Anregung zu dieser Arbeit und die jederzeit in zuvorkommendster Weise erteilten wertvollen Ratschläge und das stete Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Emil Fischer und Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das mir bewiesene Wohlwollen zu grossem Danke verpflichtet.